Министерство образования и науки Российской Федерации

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (ТГУ)

Радиофизический факультет (РФФ)
Кафедра квантовой электроники и фотоники (КЭиФ)

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП
д-р физ.- мат. наук, профессор
_____ А.В. Войцеховский
“01” ___06___ 2017

Медведев Михаил Дмитриевич

ИЗМЕРЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДАХ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание степени магистра
по направлению подготовки
12.04.03 – Фотоника и оптоинформатика

Руководитель ВКР
Канд. физ.-мат наук
_____ Е.Н. Тельминов
«__01__»___06_____2017 г.

Автор работы:
магистрант группы № 710
_____ М.Д. Медведев

Томск 2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 3

1. Физические принципы работ органических светоизлучающих диодов 7

1.1. Принцип электролюминесценции 7

1.2. Определение требований к структуре ОСИД 9

1.2.1. Требования к катоду в ОСИД 9

1.2.2. Требования к аноду в ОСИД 10

1.2.3. Требования к электронным и дырочным слоям 11

1.2.4. Требования к электролюминесцентным материалам 13

1.3. Физические принципы электропроводности ОСИД 16

1.3.1. Механизмы инжекции носителей зарядов 16

1.3.2. Модели транспорта носителей зарядов 19

1.3.3. Рекомбинация носителей зарядов 22

1.4. Методики измерения подвижности носителей заряда в органических полупроводниковых материалах 25

2. Экспериментальная часть 34

2.1. Технология изготовления исследуемой ячейки 35

2.2. Измерение вольтамперных, вольтяркостных характеристик и спектральной энергетической яркости ОСИД 40

2.3. Измерение подвижности носителей заряда методом переходной электролюминесценции 41

2.4. Измерение подвижности носителей заряда полифлуорена методом переходной электролюминесценции и Photo-CELIV 46

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 50

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 51

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 53

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на мировом рынке электронных светотехнических устройств и средств отображения информации активно развивается технология создания органических материалов и светодиодов на их основе. Сейчас, экраны на основе органических светоизлучающих диодов (далее ОСИД) встраиваются в телефоны, фотоаппараты, аудиоплееры и др.

Дисплеи из органических материалов обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными неорганическими полупроводниками. Основные достоинства ОСИД заключаются в высокой яркости, контрастности, в широком угле обзора, низком энергопотреблении, возможности размещения на гибких и прозрачных подложках, широком диапазоне рабочих температур. Среди основных недостатков технологии ОСИД сегодняшнего дня стоит отметить более высокую стоимость по сравнению с ЖК дисплеями и неорганическими светодиодами, а также непродолжительный срок службы некоторых материалов, что ограничивает производство долговечных приборов [1].

Стабильно большой интерес вызывают ОСИД двух типов: низкомолекулярные и на основе полимеров с сопряженными двойными связями в основной цепи. Электронные процессы, происходящие в работающих ОСИД, включают инжекцию электронов и дырок из электродов, транспорт в слое и рекомбинацию с образованием экситона, распадающегося с высвечиванием фотона. Низкомолекулярные ОСИД обычно получают методом термовакуумного напыления, а для изготовления полимерных ОСИД применяют простой метод полива из раствора на центрифуге. Гибкие полимерные ОСИД, в отличие от низкомолекулярных, позволяют использовать более экономичные и технологичные методы изготовления, такие как принтерная печать, или roll-to-roll. Использование пластиковых подложек для полимерных ОСИД позволяет реализовать принципиально новые виды изделий: гибкие и рельефные дисплеи, полностью полимерную

электронику, средства защиты товаров от фальсификации. Вместе с тем полимерные светоизлучающие материалы имеют существенные недостатки. Так, сопряженные полимеры, в частности полифлуорен, будучи реакционноспособными системами, теряют свои полезные свойства при контакте с парами воды и кислородом особенно в условиях прохождения электрического тока. Кроме того, они фотохимически нестабильны. Эффективность электролюминесценции часто ограничена из-за отсутствия достаточно сбалансированного биполярного электрон-дырочного транспорта. Это особенно относится к однослойным ОСИД, в которых электрон - дырочная рекомбинация происходит вблизи одного из электродов (в большинстве случаев у катода), что приводит к тушению возбужденных состояний на металлической поверхности. Предпринимаются усилия синтезировать новые электролюминесцирующие полимеры с близкими подвижностями электронов и дырок, что имеет решающее значение для работы ОСИД. В рамках этой проблемы первоочередной задачей является поиск полимеров, со сбалансированным электрон-дырочным транспортом, стабильных к внешним воздействиям. С этой точки зрения особый практический интерес представляют некоторые полифлуорены и сополимеры [2].

Одна из проблем, которая препятствует широкому распространению технологии ОСИД в больших полноцветных дисплеях состоит в том, что синие эмиттеры обладают меньшей эффективностью и временем жизни по сравнению с красным и зеленым эмиттерами, что существенно снижает качество изображения. Причем срок службы устройства становится неприемлемым для коммерчески жизнеспособного продукта [3].

В процессе поиска материалов для синих ОСИД, отличающихся доступностью, экономичностью и благоприятностью для окружающей среды, бериллиевые комплексы могут стать потенциальной альтернативой существующим ныне дорогостоящим комплексам на основе иридия, платины

или осмия. Поэтому исследование электролюминесценции, оптических и электрических свойств органических полупроводников является актуальным и вызывает большой интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения возможных практических применений

В связи с этим, целью данной работы являлось экспериментальное исследование спектральных и электролюминесцентных характеристик ОСИД устройств синего диапазона спектра.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

а) сделать обзор научно-технической литературы по методам измерения подвижности носителей заряда;
б) создать ОСИД-структуры для измерения подвижности носителей заряда методом переходной электролюминесценции и Photo-CELIV;
в) получить электрофизические характеристики, такие как вольт-амперные, вольт-яркостные характеристики, спектр электролюминесценции, подвижность носителей заряда созданных структур.

Для решения поставленных задач использовались следующие методы и процессы:

а) термовакуумного напыления;
б) измерение толщины на интерференционном профилометре;
в) измерение подвижности носителей заряда методом переходной электролюминесценции;
г) измерение подвижности носителей заряда методом фотоиндуцированного вытягивания носителей заряда линейно возрастающим полем (Photo-CELIV).

Общие понятия: спектр, вольт-амперные характеристики (ВАХ), вольт-яркостные характеристики (ВЯХ), подвижность носителей заряда.

Специальные термины: органические светоизлучающие диоды (ОСИД), organic light emitting diodes (OLED), переходная электролюминесценция

(ПЭЛ), Фотоиндуцированный метод вытягивания носителей заряда линейно возрастающим полем (Photo-CELIV).

Предметом исследования являются описания процессов в OLED-устройствах, в частности, характеристики созданных OLED (вольт-амперные, вольт-яркостные характеристики, спектр электролюминесценции, подвижности носителей заряда).

Таким образом, на защиту выносится положение:

Введение дырочно-транспортного слоя NPD, толщиной 50 нм в ОСИД со структурой ITO/PEDOT:PSS/Be(TB-TAZ)/BCP/Ca/Al, позволяет увеличить яркость с 194,31 до 278,72 кд/м^2 и эффективность с 0,07 до 0,41 кд/А, то есть в 1,4 и 5,8 раз соответственно.

Научная ценность положения состоит в том, что его содержание следует учитывать при построении моделей процессов, происходящих в ОСИД-устройстве.

Достоверность защищаемого положения обеспечивается:

Вольт-амперные, вольт-яркостные и электролюминесцентные характеристики получены на комплексе состоящем из анализатора спектра «Keithley 237» и волоконного спектрометра «AvaSpec-ULS-2048x64» (общая погрешность не более 1%), для формирования слоев использовалась установка термовакуумного напыления «AUTO 306» производства «BOC EDWARDS». Контроль скорости и толщины напыляемого слоя велся кварцевым детектором «SQM 160» (погрешность не более 0.1%).

Новизна защищаемого положения и соответствующих результатов заключается в создании и исследовании ОСИД, излучающем в синем диапазоне спектра с новым эмиссионным слоем на основе металлоорганических соединений.

1 Физические принципы работы органических светоизлучающих диодов

Органических светоизлучающих устройств (ОСИД) являются новыми и эффективными источниками света, которые состоят из последовательности слоев, выполняющих различные электронные и оптические задачи. Учитывая разнообразие доступных органических полупроводниковых материалов, улучшение эффективности устройств является сложной задачей, которая часто включает в себя многочисленные экспериментальные оптимизации толщин и последовательности слоев. В данном параграфе будут рассмотрены основные модели инжекции, переноса и рекомбинации зарядов в органических светоизлучающих диодах.

1.1 Принцип электролюминесценции

Люминесценция – это излучение атомами, молекулами, ионами и другими более сложными образованиями в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях электромагнитного спектра, возникающее при переходе этих частиц из возбужденного состояния в основное.

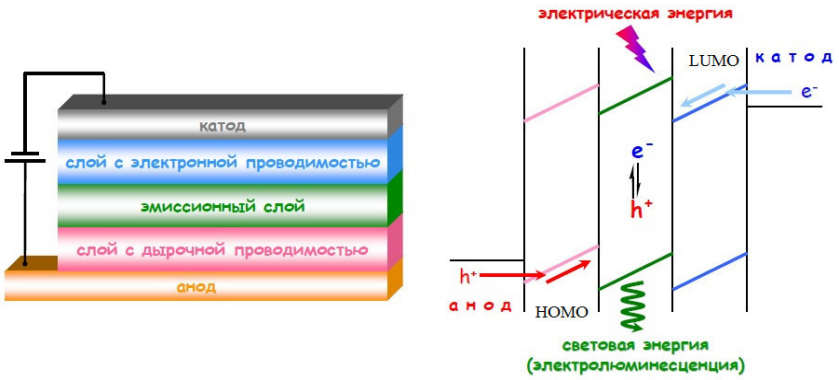
Электролюминесценция – это люминесценция среды, возникающая при приложении электрического поля. Она представляет собой прямое преобразование электрической энергии в световую [3].

Так как в основе работы ОСИД лежит принцип электролюминесценции, то это означает, что здесь используется возможность некоторых органических соединений излучать свет под воздействием электрического тока. Для создания органических светодиодов используются тонкопленочные структуры, состоящие из нескольких функциональных слоев. При подаче на анод положительного относительно катода напряжения, поток электронов протекает через структуру от катода к аноду. Под действием электрического поля электроны и дырки движутся навстречу друг

к другу и при встрече рекомбинируют с излучением. Это происходит в органическом (излучающем) слое. При рекомбинации происходит понижение энергии электрона, которое сопровождается испусканием (эмиссией) электромагнитного излучения в области видимого света. Поэтому слой и называется излучающим.

В качестве материала анода обычно используется оксид индия, легированный оловом. Он прозрачный для видимого света и имеет высокую работу выхода, которая способствует инжекции дырок в полимерный слой. Для изготовления катода часто используют металлы, такие как алюминий и кальций, так как они обладают низкой работой выхода, способствующей инжекции электронов в эмиссионный слой.

Современное электролюминесцентное устройство представляет собой сэндвичную структуру, состоящую из ряда органических слоев, заключенных между катодом и анодом, в которой происходит преобразование электрической энергии в световую в результате рекомбинации электронов и дырок, инжектированных из электродов (рисунок 1а). Электроны инжектируются из катода, их транспорт осуществляется через нижнюю свободную молекулярную орбиталь (LUMO), при этом дырки инжектируются из анода и переносятся через высшую занятую молекулярную орбиталь (HOMO). HOMO аналогична валентной зоне, а LUMO – зоне проводимости в полупроводниковых материалах (рисунок 1 б).



а б

Рисунок 1- Структура электролюминесцентного устройства (а) и энергетическая схема инжекции носителей заряда в эмиссионный слой (б) [3]

1.2 Определение требований к структуре ОСИД

Рассмотрим далее требования, предъявляемые к структуре ОСИД, обеспечивающие эффективную инжекцию носителей заряда и электролюминесценцию.

1.2.1 Требования к катоду в ОСИД

Инжекция зарядов и их транспорт являются главными факторами, определяющими рабочее напряжение и эффективность люминесценции ОСИД. В настоящий момент установлено, что в устройствах дырочный ток ограничен инжекцией носителей зарядов, а на электронный ток значительное влияние оказывает присутствие ловушек, возникающих на границе металл/органика. Для того чтобы увеличить эффективность инжекции зарядов, очень важен выбор эффективно инжектирующих катодных материалов и подходящая обработка поверхности анода. В качестве материалов катода в ОСИД должны быть использованы материалы, обладающие:

1) высокой проводимостью;

2) низким значением энергии Ферми (E_F), соответствующим положению LUMO вещества органического слоя, для осуществления эффективной инжекции электронов;

3) пленкообразующими свойствами и адгезионной способностью для обеспечения хорошего контакта с соответствующими органическими слоями;

4) высокой стабильностью (как термической, так и химической);

5) хорошей отражающей способностью.

Для большинства органических материалов, используемых в ОСИД, E_{LUMO} лежит в интервале от 2 до 3 эВ. Все металлы со значениями E_F, находящимися в этом диапазоне (например, кальций (E_F = 3 эВ), литий (E_F = 2.95 эВ), иттербий (E_F = 2.63 эВ)), являются чувствительными к воздействию

окружающей среды и вступают в реакции с материалами органических слоев, что приводит к нестабильности рабочих характеристик ОСИД. Использование же устойчивых к воздействию внешней среды материалов, таких как Al (E_F = 4.3 эВ), ограничено из-за относительно высокого значения работы выхода, что повышает рабочее напряжение, уменьшает квантовую эффективность и время жизни ОСИД. В настоящее время в результате интенсивных исследований найдено решение этой проблемы при использовании: 1) в качестве материала катода различных сплавов: Mg:Ag (10:1) (E_F = 3.7 эВ) и Al:Li (99:1) (E_F = 2.9 эВ); 2) дополнительных слоев соединений щелочных металлов между органическим слоем и Al, состава X/Al (X = LiF, CsF, или X = M_2O, MBO_2, M_2SiO_3, M_2CO_3, или CH_3COOM, M = Li, Na, K, Rb, Cs); 3) дополнительного слоя оксида алюминия Al_2O_3/Al.

1.2.2 Требования к аноду в ОСИД

Материалы анода, используемые в ОСИД, должны обладать:

1) высокой проводимостью для уменьшения сопротивления на границе между контактами;

2) высоким значением энергии уровня Ферми (> 4.1 эВ), соответствующим положению HOMO органического слоя, для обеспечения эффективной инжекции дырок;

3) низким удельным сопротивлением;

4) высокой адгезионной способностью к соответствующим материалам органических слоев;

5) высокой стабильностью как термической, так и химической;

6) прозрачностью в видимом диапазоне света. Наиболее часто используется твердый раствор оксидов индия и олова (ITO), так как он наиболее полно удовлетворяет вышеизложенным критериям. Этот материал имеет состав In_2O_3:SnO_2 (90:10), значение энергии уровня Ферми ~4,7 эВ, удельное сопротивление ~$2\cdot10^{-4}$ Ом·см$^{-1}$, обладает n-типом проводимости и

прозрачностью в видимом диапазоне спектра (~90%). Основным его недостатком является сильная зависимость электрических свойств от способа получения и обработки поверхности. Решением этой проблемы может быть:

1) Выбор подходящего способа обработки поверхности ITO;

2) Поиск новых материалов. В настоящее время как альтернатива ITO предложены смешанные оксиды типа GaxInySnzZntO3 (x+y+z+t = 2), в которых в зависимости от состава положение уровня Ферми может варьироваться от 5.2 до 6.1 эВ, оксид цинка, допированный цирконием (ZZO), галлием (GZO) или алюминием (AZO)), а также углеродные нанотрубки и сетка из тонких металличеких проволок;

3) Введение буферных слоев. Последний вариант, помимо повышения эффективности инжекции дырок, позволяет улучшить качество поверхности ITO. Наиболее часто используемыми буферными слоями являются фталоцианин меди(II) (CuPc) и поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(4 стирен) сульфонат (PEDOT:PSS) (рисунок 2).

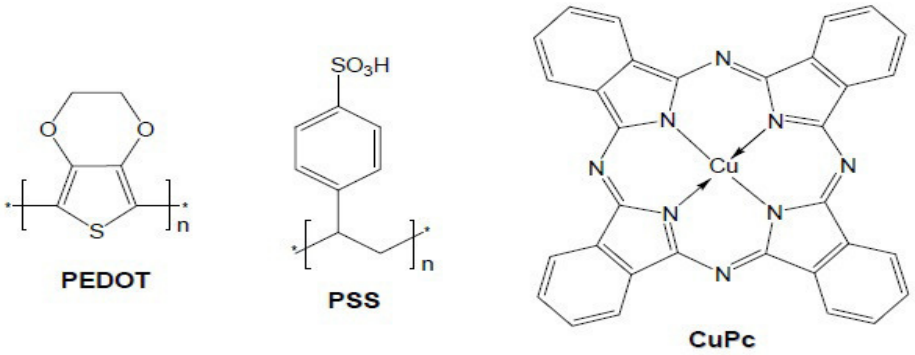


Рисунок 2- Структурные формулы материалов буферных слоев [3]

1.2.3 Требования к электронным и дырочным слоям

Кроме того, так как эффективность ОСИД определяется энергетическими барьерами, которые преодолевают электроны и дырки, а также транспортом носителей зарядов в эмиссионный слой, важным является подбор слоев с электронной и дырочной проводимостью. Роль этих слоев в

структуре ОСИД сводится, с одной стороны, к уменьшению энергетического барьера, а, следовательно, к облегчению инжекции носителей зарядов и, с другой стороны, к улучшению баланса между электронным и дырочным токами за счет предотвращения сквозного протекания носителей сквозь структуру. Материалы этих слоев должны обладать подходящим потенциалом ионизации и сродством к электрону, чтобы обеспечивать эффективную инжекцию носителей зарядов из электродов и последующий их транспорт в эмиссионный слой. В качестве слоев с дырочной проводимостью используются азотсодержащие ароматические соединения, например, поли(N-винилкарбазол) (PVK), N,N'-дифенил-N,N'-(3-метилфенил)-1,1'-бифенил-4,4'-диамин (TPD). Наиболее часто применяемыми слоями с электронной проводимостью являются AlQ_3 и 2-трет-бутилфенил-5-бифенил-1,3,4-оксадиазол (PBD) (рисунок 3).

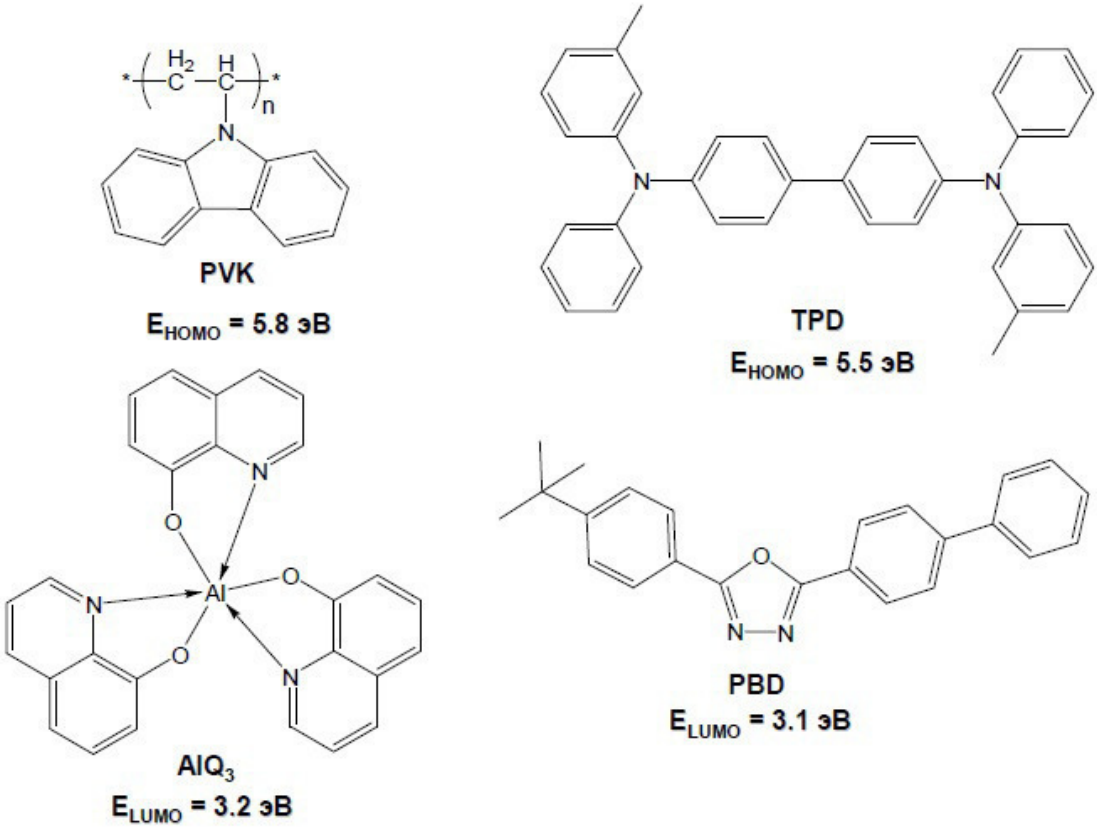


Рисунок 3 - Структурные материалы с дырочной, электронной проводимостью и значения HOMO, LUMO [3]

1.2.4 Требования к электролюминесцентным материалам

Однако, даже при осуществлении эффективной инжекции и транспорта носителей заряда в эмиссионный слой, эффективность ОСИД и стабильность его работы зависят от свойств электролюминесцентного материала. Поэтому выбор материала эмиссионного слоя чрезвычайно важен, он служит источником излучения и должен обладать:

1) высокой интенсивностью фотолюминесценции и электролюминесценции;

2) как электронной, так и дырочной проводимостью;

3) электрохимической и термической устойчивостью;

4) способностью к образованию однородных гладких пленок.

Используемые в настоящее время материалы эмиссионных слоев можно разделить на три группы:

1. сопряженные полимеры;

2. комплексы s, p, d-элементов с органическими лигандами;

3. комплексы лантанидов (III) с органическими лигандами.

Сопряженные органические полимеры обладают уникальными физико-химическим свойствами:

1) способность к эффективной инжекции, транспорту зарядов;

2) высокая интенсивность фотолюминесценции;

3) легкость управления цветом люминесценции путем варьирования молекулярной структуры полимера;

4) хорошие пленкообразующие свойства;

5) возможность покрывать большие площади различной конфигурации;

6) достаточно простой (а, следовательно, дешевой) технологией изготовления.

Использование сопряженных полимеров в качестве эмиссионных слоев позволило значительно снизить рабочее напряжение светоизлучающих диодов, увеличить яркость и эффективность, а присуждение Нобелевской

премии в 2000 году “за открытие и разработку проводящих полимеров” способствовало активному поиску новых полимерных материалов и усовершенствованию технологии производства дисплеев на основе светоизлучающих диодов.

Однако полимерные светоизлучающие материалы имеют и определенные недостатки:

1) легко окисляются, подвержены воздействию влаги и атмосферы (что резко сокращает время жизни и требует усложнения конструкции дисплея);

2) термически и фотохимически неустойчивы;

3) имеют широкую полосу излучения (полуширина пика ~200 нм, невозможность получения “чистых” цветов);

4) обладают нестабильной кристаллической структурой в некоторых температурных интервалах;

5) трудно контролировать степень полимеризации;

6) квантовый выход электролюминесценции теоретически может достигать только 25% (см. подробнее раздел рекомбинация электронов и дырок в соответствии со спиновой статистикой). Электрон-дырочная рекомбинация приводит к образованию 75% триплетных и 25% синглетных экситонов; в случае сопряженных органических полимеров только синглетные экситоны могут проявлять электролюминесценцию, триплетные же экситоны переходят в основное состояние за счет процессов безызлучательной дезактивации. Экситон (от лат. excito – возбуждаю) – мигрирующее в кристалле возбуждение, не связанное с переносом электрического заряда и массы. Хотя экситон состоит из электрона и дырки, его следует считать самостоятельной элементарной частицей в случаях, когда энергия взаимодействия электрона и дырки того же порядка, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия между двумя экситонами мала по сравнению с энергией каждого из них. Экситон можно считать элементарной квазичастицей в тех явлениях, в которых он выступает как целое образование, не подвергающееся воздействиям, способным его разрушить.

Использование комплексов s, p, d-элементов с органическими лигандами помогает устранить некоторые недостатки сопряженных полимеров: повысить термическую, химическую и фотохимическую устойчивость, а, следовательно, стабильность работы светоизлучающих диодов. Для фосфоресцентных комплексов d-элементов (IrIII, OsII, PtII, RuII, ReI) снимается ограничение на квантовую эффективность.

Таким образом, работа ОСИД включает инжекцию носителей зарядов, их транспорт, рекомбинацию электронов и дырок с образованием возбужденных состояний или экситонов с последующей их дезактивацией, сопровождающейся излучением света. Основными факторами, определяющими характеристики ОСИД являются:

1) эффективность инжекции носителей зарядов из электродов;
2) баланс зарядов;
3) спиновая мультиплетность люминесцентного состояния;
4) квантовый выход люминесценции;
5) эффективная светоотдача [3].

1.3 Физические принципы электропроводности ОСИД

1.3.1 Механизмы инжекции носителей зарядов

В настоящее время для описания инжекции носителей зарядов в структуре ОСИД используются два классических механизма: туннельной инжекции Фаулера - Нордгейма и термоэлектронной эмиссии Ричардсона - Шоттки (рисунок 4). Исследования показали, что при больших электрических полях имеет место туннельная инжекция, а при малых – термоэлектронная эмиссия. Плотность тока туннельной инжекции определяется формулой (1) :

$$J_{FN} = \frac{Ae^2F^2}{\Phi\alpha^2k^2}\exp\left(\frac{2\alpha\Phi^{3/2}}{3eF}\right), \qquad (1)$$

где A – постоянная Ричардсона, $\alpha = 4\pi\ 2m/h$, e и m – заряд и масса электрона, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, Φ – работа выхода, F – напряженность электрического поля.

Ток термоэлектронной эмиссии формулой (2):

$$J_{RS} = AT^2\exp\left(\frac{\Phi - \delta\sqrt{E}}{kT}\right), \qquad (2)$$

где $\delta = \sqrt{e^3/4\pi\varepsilon\varepsilon_0}$, ε - диэлектрическая постоянная, T – температура.

Как следует из формул (1), (2) ток инжектированных носителей определяется, главным образом, величинами напряженности электрического поля и работы выхода, или барьером, зависящим от сродства к электрону или потенциала ионизации органического материала.

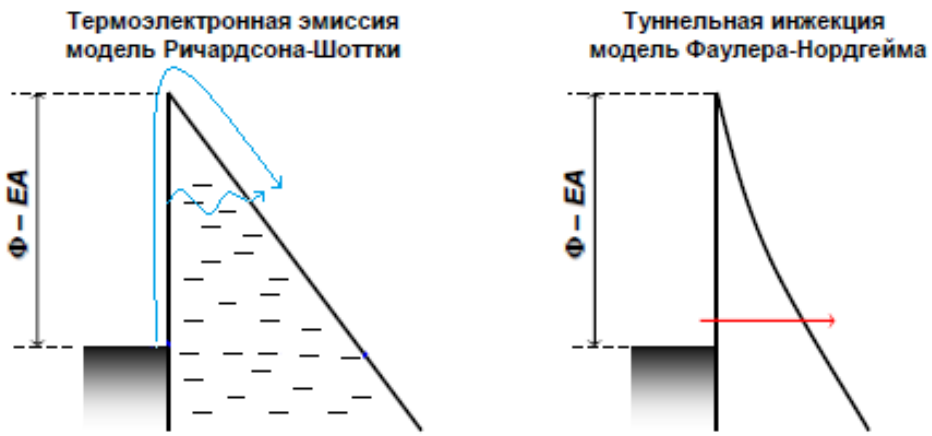


Рисунок 4- Модели инжекции носителей заряда [10]

Необходимо отметить, что, так как ОСИД представляет собой многослойную структуру, явления на границах раздела металл/органика и органика/органика играют очень важную роль при работе устройств. На границе металл/органика, величина барьеров, которые необходимо преодолевать электронам (Φ_e) и дыркам (Φ_h), зависит от положения HOMO и LUMO органического слоя по отношению к уровню Ферми (E_F). Если построить энергетическую диаграмму относительно уровня вакуума (E_{vac}), Φ_h будет равен разнице между потенциалом ионизации (IP) и работой выхода металла (Φ_M) ($\Phi_h = IP - \Phi_M$), а Φ_e – разнице между Φ_M и сродством к электрону (EA) органического слоя ($\Phi_e = \Phi_M - EA$). IP и E_F могут быть определены из фотоэлектронных спектров органической и металлической пленок, соответственно.

Величина EA обычно оценивается по величине IP и разнице между уровнями HOMO и LUMO; последняя может быть определена на основе оптических измерений. В реальных системах предположение о существовании общего уровня вакуума не является вполне обоснованным. В большинстве случаев при осаждении пленок органических материалов на металлическую поверхность возникает “дипольный слой” на границе металл/органика. Образование такого слоя может быть результатом действия многих факторов, например, переноса заряда через границу раздела,

перераспределения электронных облаков, химической реакции, а также других типов перераспределения электронного заряда. Это приводит к резкому смещению электрического потенциала вдоль дипольного слоя и, как следствие, к “смещению” на величину Δ идеального уровня вакуума на границе раздела. Величина Δ зависит от величины дипольного момента.

Схематическая энергетическая диаграмма расположения уровней на границе раздела металл/органика в случае отсутствия и при образовании дипольного слоя представлена на рисунках. 5 а и 5 б, соответственно.

Так, во втором случае, $\Phi_e = \Phi_M - EA - \Delta$, а $\Phi_h = IP - \Phi_M + \Delta$. Экспериментальные данные фотоэлектронной спектроскопии для металлической и органической пленок представлены на рисунке 5 в.

Приведем некоторые выводы, сделанные на основании анализа экспериментальных данных:

1) В общем случае, энергетическая разница между металлическим и органическим слоем отрицательна (уровень вакуума понижается, $\Delta<0$). Исключение составляют случаи, когда сильные электроноакцепторные группы, такие как, например, атомы фтора, контактируют с поверхностью;

2) Чем больше величина работы выхода металла, тем больше величина смещения Δ;

3) Дипольный слой на границе органика/органика обычно пренебрежимо мал; только в случае границ раздела между сильным донором и сильным акцептором может существовать барьер ~ 0,2–0,3 эВ за счет процессов переноса заряда;

4) В целом же, образование дипольного слоя на границах раздела металл/органика является очень многофакторным процессом, и требует дальнейшего изучения.

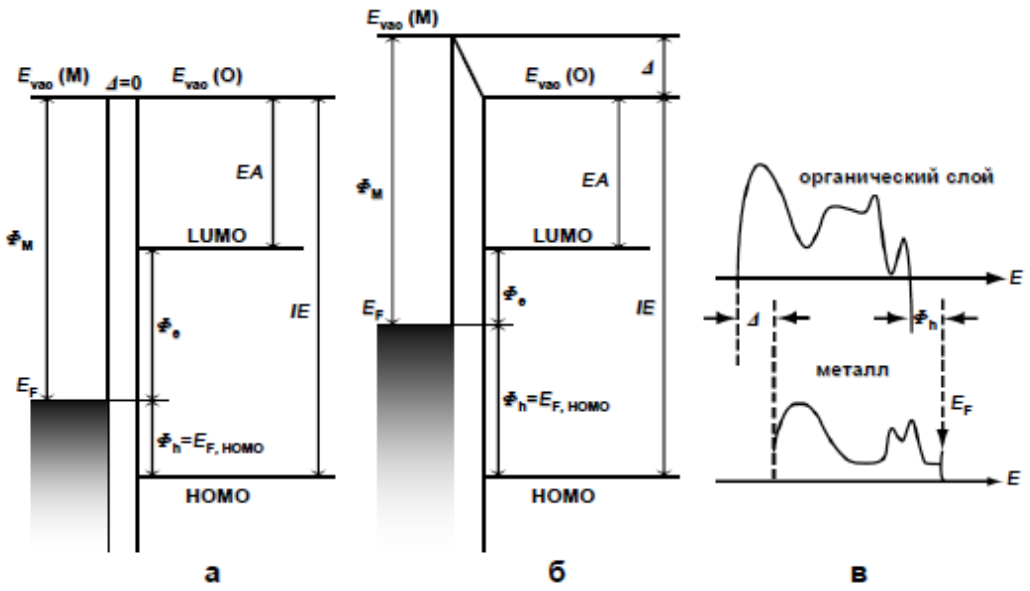


Рисунок 5- Схематическая энергетическая диаграмма границы раздела металл/органический слой при (а) отсутствии и (б) образования диполей (Δ>0), (в) фотоэлектронные спектры металла и органического слоя [10]

1.3.2 Модели транспорта носителей зарядов

На сегодняшний день предложены три основные модели транспорта зарядов в неупорядоченных органических средах: 1) модель прыжкового транспорта по центрам с гауссовым распределением энергетических уровней, 2) поляронная модель, 3) модель дипольных ловушек (транспортных центров).

Прыжковый транспорт по центрам с гауссовым распределением энергетических уровней. Теория была развита Басслером с сотрудниками Органическую матрицу представляют кубической решеткой с ребром *a*, в каждом узле которой расположен транспортный центр [5]. Положение энергетического уровня *E*, участвующего в транспорте зарядов, для каждого центра есть независимая случайная величина из-за различного влияния окружения. Соответствующая плотность состояний описывается гауссовым распределением (3):

$$\rho(E) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3)$$

Зависимость подвижности от температуры и напряженности поля при Σ≥1,5 можно записать в виде формулы (4):

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3T}\right)^2\right]\exp\left(-C\left[\left(\frac{\sigma}{T}\right)^2 - \Sigma^2\right]F^{1/2}\right), \quad (4)$$

при Σ≤1,5 описывается выражением (5):

$$\mu = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3T}\right)^2\right]\exp\left(-C\left[\left(\frac{\sigma}{T}\right)^2 - 2.25^2\right]F^{1/2}\right), \quad (5)$$

где Σ – мера беспорядка, C – универсальная константа, равная $2{,}9\cdot10^{-4}$ $см^{1/2}\cdot В^{1/2}$.

Поляронная модель. В работах Шайна с сотрудниками высказано предположение о том, что носителями тока в неупорядоченных органических матрицах являются поляроны малого радиуса. Полярон – это связанное состояние носителя заряда и колебательной моды (внутримолекулярной или фононов), перемещающихся в твердом теле как единое целое. В пределе слабого внешнего поля подвижность полярона может быть записана в виде формулы 6:

$$\mu = \frac{e\rho^2}{T} P \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{0.5E_p - J}{T}\right), \quad (6)$$

где P – вероятность перехода носителя заряда с узла на узел при совпадении уровней энергии на этих узлах, ω – частота колебательной моды, E_p – энергия связи полярона, J – двухцентровый резонансный интеграл. Функция P имеет сложный вид, однако может быть записана в достаточно простом виде для двух предельных случаев:

1. адиабатический режим (J – большая величина) (7):

$$P = 1, \quad (7)$$

2. неадибатический режим (J – малая величина) (8):

$$P \infty J^2 \infty \exp(-2\gamma\rho) \quad (8)$$

Модель дипольных ловушек (транспортных центров). В основе этой модели лежит предположение о том, что величина подвижности определяется скоростью выхода носителя заряда из ловушки (транспортного

центра). Такая ситуация может реализоваться, когда транспорт происходит, например, путем перескоков носителей по системе относительно мелких ловушек, а скорость выхода носителей из транспортных центров определяет их концентрацию в подвижном, “транспортном” состоянии. Предполагая, что ориентирующее влияние поля на дипольный транспортный центр подобно таковому для свободного диполя, можно получить в результате усреднения по ориентациям диполя следующие выражения: (9) и (10) для подвижности в слабом поле:

$$\ln \mu = \ln \mu_0 - \frac{E_0 - \beta_1 F^{2/3}}{T}, \tag{9}$$

$$\beta_1 = \frac{3}{2} e \left(\frac{2d}{\varepsilon} \right)^{1/3}, \tag{10}$$

а в сильном поле выражениями (11) и (12):

$$\ln \mu = \ln \mu_0 - \frac{E_0 - \beta_2 F^{1/3}}{T}, \tag{11}$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2} e^2 \left(\frac{1}{d\varepsilon^2} \right)^{1/3}. \tag{12}$$

Переход от (10) к (12) вызван переориентацией диполей во внешнем поле и происходит в области полей $F_t \approx 0.01e^3/\varepsilon d^2$. Таким образом, с ростом напряженности поля происходит переход от зависимости $\ln \infty F^{2/3}$ к $\ln \infty F^{1/3}$. В промежуточной области полевая зависимость подвижности описывается выражением (13) и (14):

$$\ln \mu = \ln \mu_0 - \frac{E_0 - \beta F^{1/2}}{T}, \tag{13}$$

где

$$\beta = 0.36 \beta_{PF} = 0.72 \left(\frac{e^3}{\varepsilon} \right)^{1/2}. \tag{14}$$

Однако, на сегодняшний день нет единой модели, корректно описывающей экспериментальную температурную и полевую зависимости

подвижности носителей зарядов, которая для большинства изученных систем может быть представлена выражением (15):

$$\mu = \mu_0 \exp[-(E_0 - \beta F^{1/2})(T^{-1} - T_0^{-1})]. \quad (15)$$

Каждая из рассмотренных моделей имеет свои достоинства и недостатки. В поляронной модели невозможно описать экспериментально наблюдаемую полевую зависимость подвижности. Модель дипольных ловушек в настоящее время представляет собой лишь модель единичной ловушки, а не модель транспортного процесса как целого. Следовательно, она не может быть применена для описания таких характеристик транспорта, как различные концентрационные зависимости и дисперсионные явления.

Тем не менее, при описании полевых и температурных зависимостей подвижности модель дипольных ловушек дает согласованность с экспериментом. Модель прыжкового транспорта, в настоящее время позволяет наиболее корректно описать транспорт носителей заряда, поскольку дает возможность интегрированного описания всех его характеристик.

1.3.3 Рекомбинация носителей зарядов

Рекомбинация типа Ланжевена. Диэлектрическая константа органических материалов обычно мала (ε~3–4), поэтому электростатическое экранирование неэффективно, и расстояние (16):

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT}, \quad (16)$$

при котором энергия взаимодействия между электроном и дыркой $>kT$, составляет ~15 нм при комнатной температуре. Таким образом, захват является результатом диффузии в поле, как и в случае слабо ионизированных плотных газов, исследованных Ланжевеном в начале прошлого века, отсюда и название “рекомбинация Ланжевена”. Из-за большого сечения захвата (πr_c

~ 10–11 см$^{-1}$) константы скорости рекомбинации имеют высокие значения, не зависят от величины поля и подчиняются уравнению (17):

$$\gamma_r = \frac{e(\mu^+ + \mu^-)}{\varepsilon\varepsilon_0}. \tag{17}$$

Рекомбинация приводит к возникновению нейтрального возбужденного состояния, называемого экситоном, которое может высветиться с испусканием фотонов. Экситон характеризуется временем жизни (τ_e) и энергией связи (E_b). В течение τ_e экситон может диссоциировать с образованием свободных носителей зарядов, электронов и дырок. Для молекулярных экситонов энергия связи довольно высока (от десятых до 1 эВ), а время жизни мало (~ 1 нс), поэтому вероятность диссоциации при комнатной температуре пренебрежимо мала. Однако, при приложении электрического поля E, барьер для диссоциации уменьшается пропорционально exp ($E^{1/2}$).

Рекомбинация Ланжевена не учитывает спин; но так как величина r_c велика, то обменные взаимодействия, зависящие от спина, в действительности, должны быть пренебрежимо малы, хотя это и не нашло до сих пор экспериментального подтверждения. Тем не менее, ориентация электрона оказывает влияние на тип образующегося в результате рекомбинации экситона. От свойств экситонов зависит общий квантовый выход ОСИД. Экситон может рассматриваться как двухэлектронная система, общий спин (S) которой равен 0 или 1 (рисунок. 6). При S = 0, спиновая волновая функция антисимметрична, в то время как при S = 1, существует три возможных симметричных спиновых волновых функции.

Вырожденность каждого состояния отражается в его названии: S = 0 – синглетное состояние, S = 1 – триплетное состояние. Из-за случайного распределения спинов в исходных электронах и дырках, а также слабых магнитных взаимодействий между ними на больших расстояниях, вероятность образования того или иного типа экситонов в результате

рекомбинации зависит от относительной вырожденности состояний и приводит к соотношению: синглет : триплет = 1:3. То есть в результате рекомбинации образуется 25% синглетных и 75% триплетных экситонов. Если принять, что квантовый выход при дезактивации синглетных экситонов (флуоресценция) есть η_s, а триплетных (фосфоресценция) – η_t, то общий квантовый выход электролюминесценции будет пропорционален (18):

$$\frac{\eta_s + 3\eta_t}{4}. \tag{18}$$

Это соотношение объясняет существование теоретического ограничения в 25% на квантовый выход электролюминесценции для флуоресцентных материалов и его отсутствие для фосфоресцентных материалов[6].

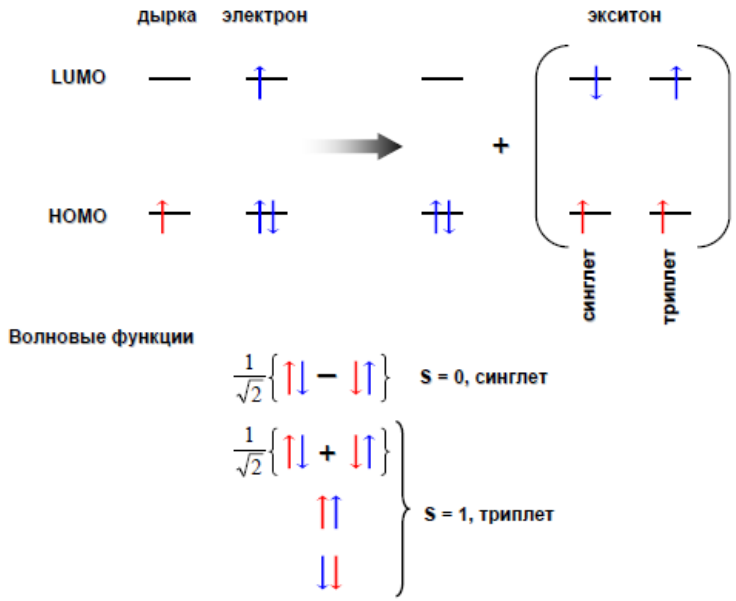


Рисунок 6 - Возможные типы экситонов, которые могут образоваться в результате рекомбинации электрона и дырки [10]

1.4 Методики измерения подвижности носителей заряда в органических полупроводниковых материалах

Возможность использования органических материалов в качестве светоизлучающих диодов, полевых транзисторов, фотовольтаических ячеек и др, инициировало создание большого числа органических полупроводящих материалов с уникальными проводящими свойствами .Поскольку работа таких устройств связана с перемещением заряда в органических слоях, подвижность носителей заряда в дырочно-проводящих, электрон-проводящих и эмиссионных материалах во многом определяет эффективность светодиода. Как известно в органических полупроводниках подвижность дырок больше, чем подвижность электронов и транспорт носителей зарядов происходит по сложным органическим молекулам и полимерным цепям, что существенно снижает подвижность носителей заряда по сравнению с неорганическими полупроводниками. Подвижность носителей заряда в органических материалах сильно зависит от вида носителей заряда (дырки/электроны), молекулярной структуры и морфологии материала, а так же от различных внешних условий. Всё это делает классические методы измерения подвижности носителей заряда неприменимыми к органическим полупроводникам.

Существует множество методик определения подвижности носителей заряда в ОСИД. Рассмотрим наиболее часто встречающиеся в литературе методы.

Метод регистрации времени пролета

Среди экспериментальных методов, позволяющих определить подвижность носителей заряда в неупорядоченных средах, метод регистрации времени пролета (ВП) носителей заряда признан как метод прямого измерения дрейфовой подвижности, не требующей расчета ее значения с привлечением аналитических моделей.

ВП метод для прямого измерения подвижности носителей заряда в токовом режиме (*i*-режиме) малого сигнала широко известен благодаря уникальному достоинству – относительно простой принципиальной схемой, позволяющей анализировать транспорт НЗ при минимальных предположениях об его механизме.

ВП-измерения выполняют следующим образом: к электродам прикладывают постоянное электрическое поле *F*, облучают образец импульсом света и регистрируют переходный ток, вызванный дрейфом узкого пакета фотоинжектированных монополярных носителей заряда через полимерный слой толщиной *d* (рисунок 7).

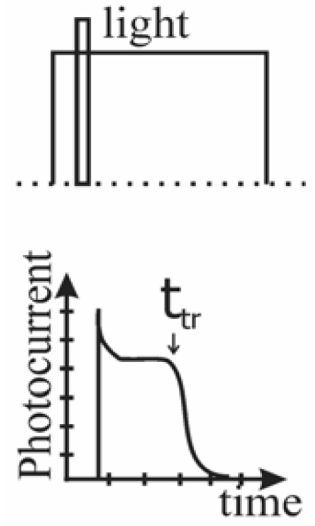


Рисунок 7 – Фототок, регистрируемый во времяпролетном методе определения подвижности. t_{Tr} – время пролета [13]

После прибытия переднего фронта пакета к коллекторному электроду ток спадает быстрее. Момент времени, соответствующий изменению кинетики тока, принимают за время пролета (транзита) носителей заряда t_{Tr}. Дрейфовую подвижность μ находят из соотношения

$$\mu = d/Ft_{Tr}. \quad (19)$$

В постановке времяпролетного эксперимента исследователей интересует, прежде всего, малосигнальный режим облучения, когда можно

пренебречь как потерями носителей заряда на бимолекулярную рекомбинацию, так и с искажением однородного электрического поля.

ВП-эксперимент проводят в режиме малого сигнала (дифференциальный режим), выдерживая условия $q \leq 0.05 C_S U$ и $R_L C << t_{Tr}$, где q – суммарный инжектированный заряд, C_S — емкость образца, C — емкость измерительной цепи, U — приложенное напряжение, т.е. суммарный заряд носителей заряда, дрейфующих в слое, настолько мал, что возмущением однородного электрического поля в объеме образца можно пренебречь. При этом используется малая длительность светового импульса $t_{imp} << t_{Tr}$ и такой спектральный состав света, при котором поглощение происходит в слое образца или фотогенерационном слое толщиной, пренебрежимо малой в сравнении с d. Благодаря этим условиям ширина пакета фотоинжектированных носителей заряда изначально намного меньше толщины образца. Это обстоятельство позволяет выявить особенности переходного тока [7].

Достоинства:

- Относительно простая принципиальная схема;
- Не требует расчета значения дрейфовой подвижности с привлечением аналитических моделей т.е. является прямым методом измерения подвижности.

Недостатки:

- Определение подвижности заряда можно проводится только в приповерхностном слое;
- Точные измерения проводятся в пленках толщиной не менее 1 мкм;
- Проблематично подбирать плотности мощности возбуждающего излучения;
- Слабые сигналы.

Радиационно-индуцированный вариант метода времени пролета

Кроме классического варианта времяпролетного метода с приповерхностной генерацией существуют две другие разновидности этой методики, а именно с однородной объемной генерацией и с переменной толщиной зоны генерации (последний вариант методики предложен в самое последнее время).[8]

В этих двух вариантах генерация носителей заряда как у облучаемой поверхности, так и в объеме образца осуществляется ускоренными электронами и поэтому они называются радиационно-индуцированными вариантами метода времени пролета.

Как известно, при использовании приповерхностной генерации носителей заряда (классический метод времени пролета, ВПМ) различия между оптическим и радиационно-индуцированным вариантами метода несущественны. И в том, и другом случае на времяпролетных кривых довольно часто наблюдается плато.

Альтернативный подход основан на использовании результатов двух других разновидностей метода: с изменяемой толщиной генерационной зоны или объемным облучением. Все три варианта времяпролетной методики, перечисленные выше, легко реализуются с помощью электронных пушек с регулируемой энергией ускоренных электронов до нескольких десятков килоэлектронвольт.

Так как регистрация кривых переходного тока осуществляется в электрическом поле, то набор дозы следует проводить в его присутствии.

Важно, что подобный подход поддается количественному описанию, поскольку рекомбинационные потери зарядов на этапе перекрывания облаков электронов и дырок сводятся к минимуму за счет их быстрого разделения. Таким образом, принятая методика испытаний отличается от традиционной в радиационной химии, когда облучение полимерного образца осуществляется без приложенного к нему напряжения [9].

Достоинства:

- Определение подвижности заряда проводится во всем объеме материала

Недостатки:

- Сложная схема измерительного стенда

Метод переходной электролюминесценции

Метод переходной электролюминесценции (ПЭЛ) применяется как основной экспериментальный метод определения дрейфовой подвижности основных носителей заряда в пленках субмикронной толщины, когда реализация малосигнального *i*-режима ВП метода затруднена вследствие большой в сравнении с толщиной пленки глубиной оптического поглощения [10]. В этом случае образец имеет структуру типичного однослойного органического светоизлучающего диода (ОСИД). В обоих методах дрейфовую подвижность носителей заряда рассчитывают, измеряя время пролета носителей заряда t_T через образец толщиной d в электрическом поле F, по формуле

$$\mu = d/Ft_T. \qquad (20)$$

Суть этого метода заключается в следующем. На образец ОСИД подают прямоугольный импульс напряжения от генератора импульсов. После некоторого времени задержки от начала импульса напряжения наблюдается электролюминесценция, интенсивность которой возрастает до уровня насыщения. Сигнал ЭЛ регистрируется при помощи фотодиода, соединенного с цифровым запоминающим осциллографом.

Достоинства:

- Относительно простая схема измерительного стенда

Недостатки:

- Не решен вопрос корректного определения $t_т$

Метод вытягивания носителей зарядов линейно возрастающим полем

Метод вытягивания (экстракции) носителей зарядов линейно возрастающим полем (charge extraction in linearly increasing voltage, CELIV) является очень простым и удобным средством изучения носителей заряда. В противоположность времяпролетному методу, где носители заряда генерируются светом, в методе CELIV изучаются равновесные носители заряда. Для проведения эксперимента по вытягиванию носителей зарядов линейно возрастающим полем необходимы лишь осциллограф и генератор электрических импульсов. Таким образом, основными достоинствами метода вытягивания носителей зарядов линейно возрастающим полем являются его простота, работа с транспортными свойствами равновесных носителей зарядов, возможность изучения образцов с высокой проводимостью.

Суть метода вытягивания носителей зарядов линейно возрастающим полем заключается в следующем: на образец подают импульс линейно увеличивающегося напряжения и регистрируют переходный ток, создаваемый вытягиваемыми носителями заряда (рисунок 8).

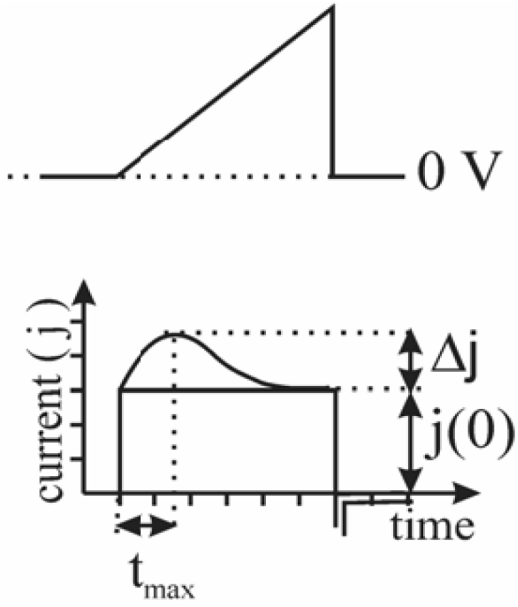


Рисунок 8 – Переходный ток, регистрируемый в методе вытягивания носителей зарядов линейно возрастающим полем [13]

Кривые переходного тока состоят из двух составляющих: емкостной компоненты $J(0)$, обусловленной геометрией образца и тока экстракции Δj. По максимуму тока экстракции определяют время прихода пакета носителей заряда $t_{\max}$.

Метод вытягивания носителей зарядов линейно возрастающим полем позволяет провести оценку подвижности равновесных носителей заряда для любого типа используемого материала (проводник, диэлектрик, полупроводник). Для определения расчетной формулы и величины подвижности необходимо определить, к какому типу относится исследуемый материал (к проводникам, диэлектрикам или полупроводникам). Для этого рассматривают три случая.

1. В случае малой проводимости, когда $\tau_\delta \gg t_{tr}$ (или $\Delta j \gg j(0)$). Подвижность носителей заряда определяется непосредственно по максимуму переходного тока CELIV:

$$\mu = K\frac{d^2}{At_{\max}^2} \tag{21}$$

где K=2/3 для объемной генерации и K=2 для поверхностной генерации, $t_{\max}$ – время, когда ток достигает максимального значения.

2. В случае высокой проводимости, когда $\tau_\delta << t_{tr}$ (или $\Delta j << j(0)$). Подвижность носителей заряда определяется как:

$$\mu = K\frac{d^2\tau_\delta}{At_{\max}^3} = \frac{d^2 j(0)}{At_{\max}^2\Delta j} \tag{22}$$

3. В случае средней проводимости, когда $\tau_\delta \approx t_{tr}$ (или $\Delta j \approx j(0)$). Подвижность носителей заряда рассчитывается из следующего уравнения:

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{\max}^2\left(1+0{,}36\Delta j / j(0)\right)}, \tag{23}$$

где $(1+0{,}36\Delta j/j(0))$ – поправочный коэффициент.

Достоинства:

- Относительно простая схема измерительного стенда;
- Проведение оценки подвижности равновесных носителей заряда для любого типа используемого материала.

Недостатки:

- Разные результаты при измерении подвижности носителей заряда в воздухе и в вакууме.

Фотоиндуцированный метод вытягивания носителей заряда линейно возрастающим полем (Photo-CELIV)

Разновидностью метода вытягивания носителей зарядов линейно возрастающим полем (CELIV) является метод фотоиндуцированного вытягивания носителей зарядов линейно возрастающим полем (photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage, Photo-CELIV). Это метод, позволяющий определить транспортные свойства носителей заряда в диапазоне от микро- до миллисекунд. Техника фотоиндуцированного вытягивания носителей заряда линейно возрастающим полем применяется для одновременного определения подвижности и времени жизни носителей заряда. Более того, метод Photo-CELIV является основным при исследовании транспортных свойств носителей заряда в тонкопленочных органических фотодиодах (например, в солнечных элементах), где по различным причинам затруднено применение традиционных методов, таких как времяпролетный метод и др. [11].

Экспериментальная установка метода Photo-CELIV состоит из наносекундного лазера, генератора электрических импульсов и осциллографа. В методе Photo-CELIV носители заряда генерируется путем облучения образца коротким лазерным импульсом и вытягиваются за счет приложенного линейно возрастающего напряжения через некоторое определенное время задержки t_{del}, которым можно управлять (рисунок 9).

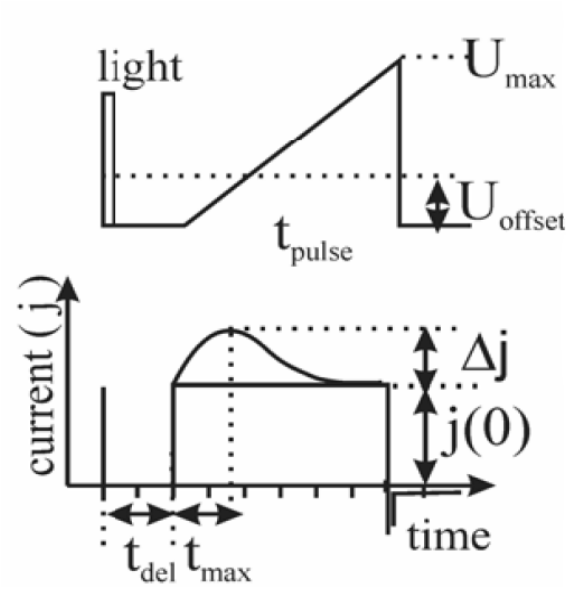


Рисунок 9 – Переходный ток, регистрируемый в методе фотоиндуцированного вытягивания носителей зарядов линейно возрастающим полем [13]

Подвижность носителей заряда может быть определена по времени t_{max}, за которое переходный ток выходит на свое максимальное значение:

$$\mu = \frac{d^2}{At_{max}^2\left(1 + 0{,}36\Delta j / j(0)\right)}, \tag{23}$$

при условии, что $\Delta j \leq j(0)$.

Достоинства:

- Применяется для одновременного определения подвижности и времени жизни носителей заряда;
- Более точное (по сравнению с CELIV) определение подвижности носителей зарядов.

Недостатки:

- Более сложная (по сравнению с CELIV) схема экспериментальной установки[13].

2.Экспериментальная часть

В этом разделе рассмотрены методы регистрации характеристик электролюминесценции, технологические приемы, которые использовались в настоящей работе для формирования ячеек ОСИД. Кратко рассмотрены объекты исследования, материалы транспортных слоев, матрицы и катоды, для наглядности порядок описания технологии соответствует поэтапному нанесению слоев ОСИД.

Таблица 1- Числовые значения HOMO и LUMO для материалов структуры ОСИД

Вещество	HOMO, эВ	LUMO, эВ
ITO	-	-4.8
PEDOT	-5.2	-2.4
NPD	-5.5	-2.4
$Be(TB\text{-}TAZ)_2$	-	-
BCP	-7	-3.5
Ca	-	-2,9
Al	-	-4.3

Для проведения исследования был создан ОСИД с бериллиевым комплексом $Be(TB\text{-}TAZ)_2$ (рисунок 10)в качестве излучающего материала. Рассмотрим подробнее процесс его изготовления.

2.1 Технология изготовления исследуемой ячейки

1. Анод

В простейшем случае анод может состоять из пленки одного вещества, более перспективными являются многослойные аноды, такие как ITC ITO/CuPc, Si02/Ti02 и другие.

Для лабораторных исследований удобнее всего использовать стеклянную подложку, тогда как в производстве применяются полимерные гибкие подложки, в обоих случаях в качестве прозрачного анода используется ITO (смесь диоксидов индия и олова). Работа выхода для ITO составляет 4,8 эВ. Нанесение ITO производилось методом эпитаксиального напыления. Сопротивление пленок составляет от 10 до 100 Ом/см2 - в зависимости от типа и марки. Так как ITO нанесен на всю поверхность подложки, то возможны нарушения структуры ОСИД на краях подложки. Напыление последующих слоев оказывается неудобным, поскольку не используется механическая система смены масок (не позволяет оборудование). Также возможно продавливание слоев ОСИД при закреплении электродов, что вызывает короткое замыкание и пробой.

Во избежание перечисленных явлений ранее вытравливалась (смесью соляной и серной кислоты) часть ITO с одного края. Но данный метод оказался не оптимальным. Если проблемы продавливания и краевых дефектов оказались, решенными, то неудобство нанесения последующих слоев осталось. В связи с этим, было решено использовать фотолитографию.

Важную роль играет чистота поверхности ITO. Загрязнения в первую очередь сказываются на электрических свойствах проводника, а также снижают адгезию последующих наносимых слоев, что является одной из причин деградации ОСИД. Легко заметить, что основным загрязнителем в нашем случае выступает фоторезист, и необходим контроль качества поверхности ITO.

Другие загрязнители - пыль, остатки растворителей и травителей (H2S04, HCL) - удаляются смыванием с последующей сушкой и температурным отжигом при 120°C. Кислород и OH-группы, способствующие ухудшению работы ОСИД, удаляются травлением в кислородной или аргоновой плазме.

При создании ячеек также производилась плазменная очистка на установке «Atto» в течение 10 мин при давлении 0,3 – 0,4 кислорода мбар, высокочастотным разрядом 10 КГц мощностью 200 Вт.

1. Транспортные и излучающие слои

Роль транспортных слоев состоит во влиянии на процесс инжекции носителей заряда в EL (Emitting Layer) . В качестве дырочно-проводящего слоя (HTL) используется поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(4 стирен) сульфонат (PEDOT:PSS). Вещество является буферным слоем, обладает хорошими транспортными свойствами и помимо повышения эффективности инжекции дырок, позволяет улучшить качество поверхности ITO. Также в качестве HTL используется NPD (рисунок 10а). В качестве электрон-транспортного слоя (ETL) использовался BCP (рисунок 10б), а в качестве излучающего слоя (EL) использовался $Be(TB\text{-}TAZ)_2$ (рисунок 10в), синтезированный в ИПХФ РАН. Нанесение PEDOT производилось методом центрифугирование, а нанесение остальных слоев производилось методом термовакуумного напыления.

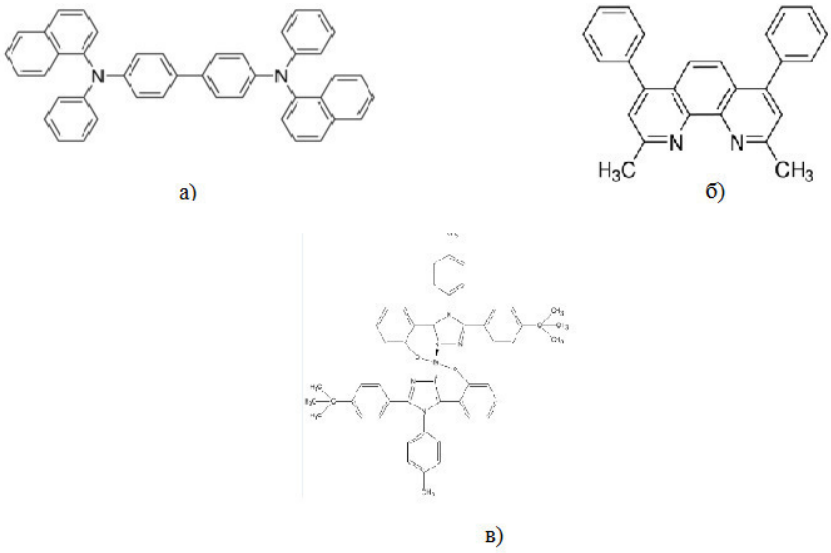


Рисунок 10 – а) NPD, б) BCPб в) $Be(TB\text{-}TAZ)_2$

2. Катод.

В качестве катода используются металлические пленки. Применяются металлы с низкой работой выхода - Al, Mg, Ca, Cs и др. Для увеличения эффективности инжекции электронов необходимо понизить барьер между уровнем работы выхода металлического катода и LUMO органического ЭЛ слоя. В связи с этим иногда вводят дополнительный барьерный слой LiF (так называемый ионный изолятор) между катодом и органическими слоями. В качестве катода в работе использовалось напыление двух слоёв – LiF (~1нм) и A1 (100нм). LiF обладает низкой работой выхода электронов (уменьшает потенциальный барьер между катодом и органическим слоем). Al напыляется для защиты катода от внешних воздействий кислорода и воды.

Нанесение данных неорганических пленок производилось методом термовакуумного напыления молекулярным потоком. В рабочем объеме (герметичная камера) (рисунок 11) создается глубокий вакуум (~10^{-5} мбар). Такое давление достигается использованием форвакуумного и турбомолекулярного насоса. Внутри рабочего объема (а) расположены высокоточный испаритель для органики(е) и вращающийся барабан с четырьмя сменными испарителями (ж), изолированными друг от друга. В

работе использовался вращаемый электромотором (б) подвижный держатель (в), позволяющий закрепить на себе до 4 образцов. Вращение подложек во время напыления обеспечивает более равномерное осаждение потока испаряемого вещества. Для перекрытия потока используется подвижный экран (заслонка) (д). Для испарения LiF использовался испаритель из молибденовой фольги, испарение Al производилось с вольфрамовой проволоки. Испарение органических веществ осуществлялось из тиглей из кварцевого стекла или керамики. Испаряемое вещество нагревалось до температуры испарения. За счет резкого возросшего давления в области испарения формируется молекулярный поток вещества. Расположив подложку на его пути, можно получить напыленную пленку заданной толщины. Скорость образования слоя на подложке обычно колеблется в пределах 0,1 ÷ 5 Å/с. Контроль температуры ведется термопарой. Контроль толщины и скорости напыления производится кварцевым толщиномером SQM-160 (г).

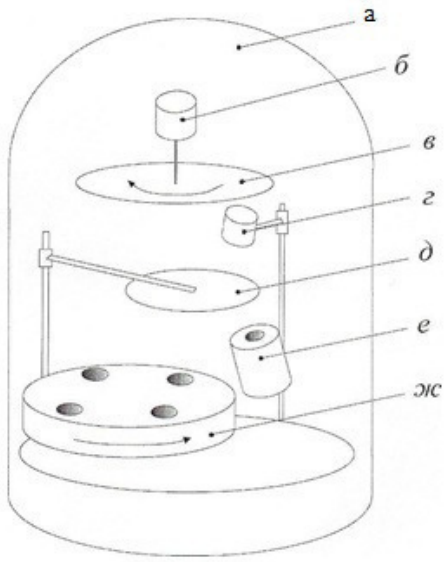


Рисунок 11 - Устройство камеры для напыления установки «AUTO 306»

Всего было изготовлено 3 образца для измерения подвижности носителей заряда с конфигурациями слоев, представленной на рисунке 12.

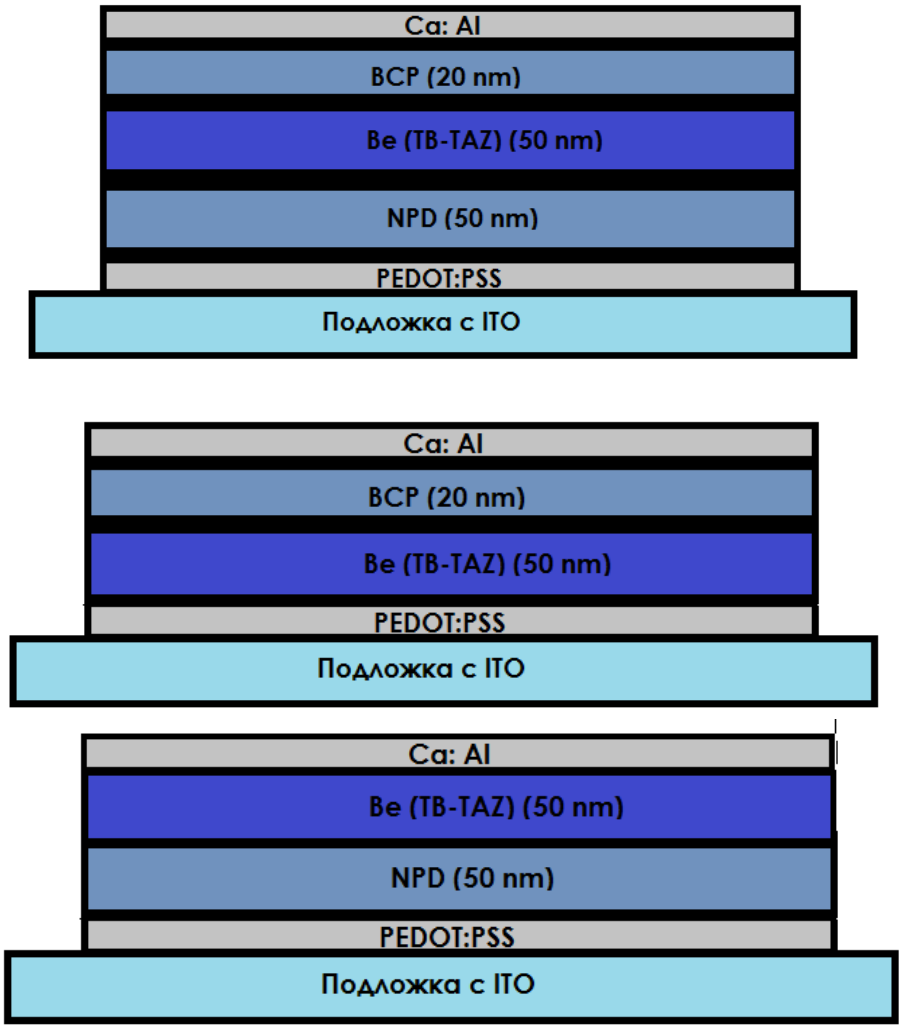


Рисунок 12 – Изготовленные структуры с разной конфигурацией транспортных и излучающих слоёв

2.2 Измерение вольтамперных, вольтяркостных характеристик и спектральной энергетической яркости ОСИД

Для исследования вольтамперных и вольтяркостных характеристик использовалась установка, состоящая из измерительной ячейки для образцов ОСИД, источника-измирителя тока и напряжения Keithley 237, спектрометра AvaSpec 2048×64 и компьютера, на котором установлена программа по измерению ВАХ, ВЯХ и спектральной плотности энергетической яркости ОСИД, координат цветности и кинетики изменения параметров ВАХ-ВЯХ, написанная сотрудниками СФТИ. Спектр электролюминесценции представляет собой полосу излучения от 350 нм до 580 нм с максимумом при 430 и 450 нм.

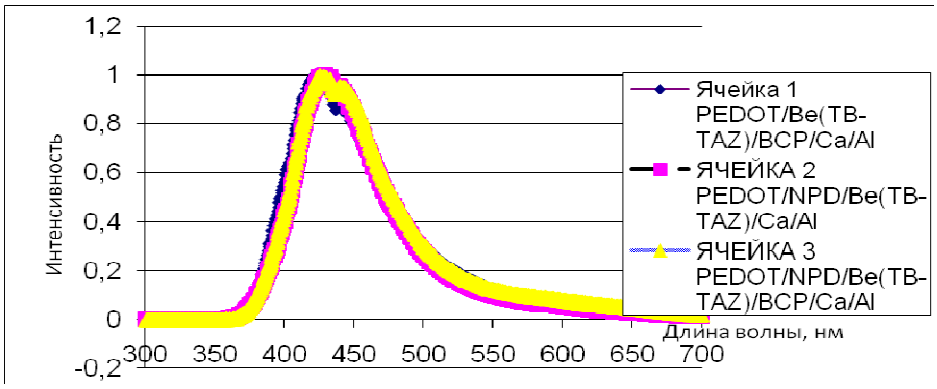


Рисунок 13 – Спектры электролюминесценции исследуемых образцов

ВАХ образца имеет вид диодной ВАХ, в прямом направлении при напряжении, большем, чем 9 В, наблюдается резкий рост тока. Как видим из ВЯХ, свечение начинается при напряжении 8,8 В (рисунок 14). Были выбраны те пиксели, у которых ток при обратном напряжении был минимален.

а)

б)

в)

Рисунок 14- Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики для образцов: а)ITO/PEDOT:PSS/NPD/Be(TB-TAZ)$_2$/BCP/Ca/Al, б) ITO/PEDOT:PSS/Be(TB-TAZ)$_2$/BCP/Ca/Al, в) ITO/PEDOT:PSS/NPD/Be(TB-TAZ)$_2$/ Ca/Al

2.3. Измерение подвижности носителей заряда методом переходной электролюминесценции

Для изучения подвижности носителей зарядов был выбран метод переходной электролюминесценции. в связи с тем, что слои активного материала слишком тонкие и применение времяпролетного метода затруднено вследствие большой в сравнении с толщиной пленки глубиной оптического поглощения. Также нельзя применить метод CELIV, вследствие того, что область объемного заряда занимает всю толщину активной зоны.

Таким образом, для определения подвижности носителей заряда методом ПЭЛ была собрана следующая структурная схема (рисунок 13):

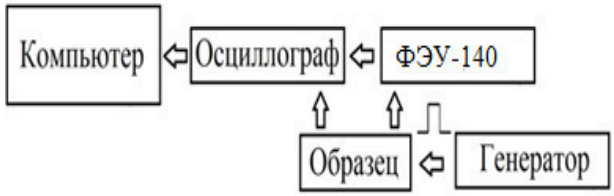


Рисунок 15 – Функциональная схема установки для измерения подвижности носителей заряда методом ПЭЛ

В качестве источника прямоугольного импульса использовался генератор Aktakom AWG-4105. Он подавал на образец импульс длительностью 300 мкс и амплитудой от 7 до 10 В. Электролюминесценция регистрировалась ФЭУ-140, сигнал с которого подавался на осциллограф Tektronix TDS-224. Измерения с осциллографа подавались на ПК (рисунок 16). При подаче напряжения на образец количество заряженных частиц, пришедших на контакты, будет изменяться от времени и зависеть от свойств органических полупроводников входящих в состав ОСИД.

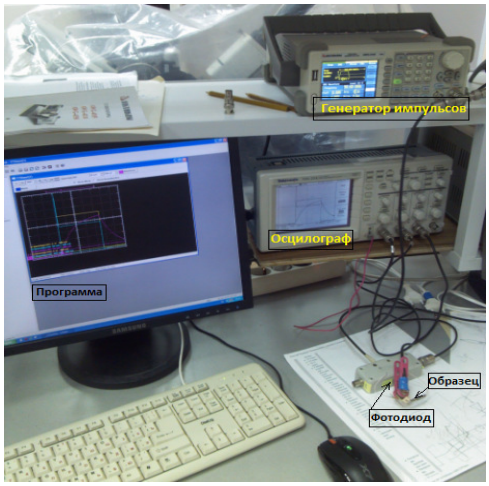


Рисунок 16 – Стенд для измерения подвижности носителей заряда

Далее проводился расчет подвижности носителей заряда по формуле

$$\mu = d/Ft_T. \quad (24)$$

где t_T –время пролета носителей заряда, F- поле, приложенное к измеряемому образцу. За время пролета брали время задержки люминесценции $t_з$, соответствующее приходу наиболее быстрых носителей заряда в зону излучательной рекомбинации. (рисунок 17).

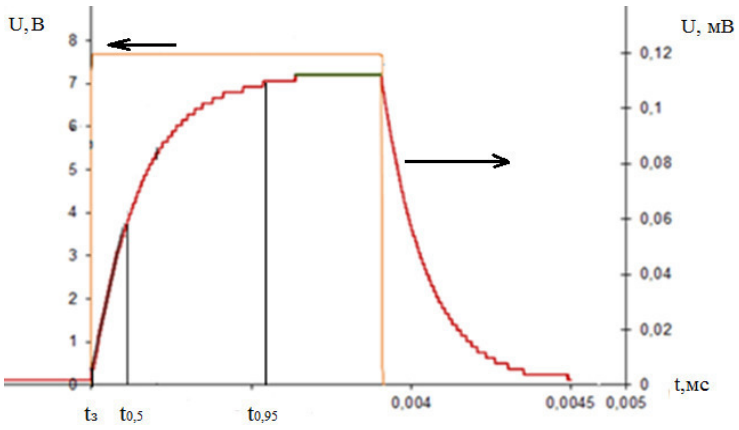


Рисунок 17 – Определение времен пролета

Таблица 2 – Подвижности носителей заряда в исследуемых ячейках

Ячейка	Напряжение, В.	Подвижность, см^2\(с*В)
ITO/PEDOT:PSS/NPD/Be(TB-TAZ)$_2$/BCP/Ca/Al	9 10	$\mu з=1,2*10^{-5}$ $\mu з=1,1*10^{-5}$
ITO/PEDOT:PSS/Be(TB-TAZ)$_2$/BCP/Ca/Al	9 10	$\mu з=5*10^{-6}$ $\mu з=5,1*10^{-6}$
ITO/PEDOT:PSS/NPD/Be(TB-TAZ)$_2$/Ca/Al	9 10	$\mu з=9,5*10^{-6}$ $\mu з=1,04*10^{-5}$

В таблице 2 представлены результаты измерений подвижности носителей заряда, вычисленные по формуле 24, где μз - подвижность носителей заряда.

Измерения проводились при напряжениях от 9 до 10 В, поскольку при более низких напряжениях электролюминесценция была слишком слаба и шумы вносили искажения сигнала, делающие невозможным безошибочное определение времен задержки.

Полученные группы графиков показывают зависимость подвижности носителей заряда от приложенного к излучающему слою поля.

Значения подвижности на рисунке 18 построены как функция от корня квадратного от напряжённости приложенного к образцу электрического поля, так как согласно модели Пула- Френкеля зависимость подвижности от напряжённости электрического поля для органических материалов при фиксированной температуре должна удовлетворять выражению

$$\mu(E) = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{P-F} E^{\frac{1}{2}}}{kT}\right) \tag{25}$$

где μ0-подвижность носителей заряда при отсутсвии приложеного электрического поля, β-постоянный коэффициент.

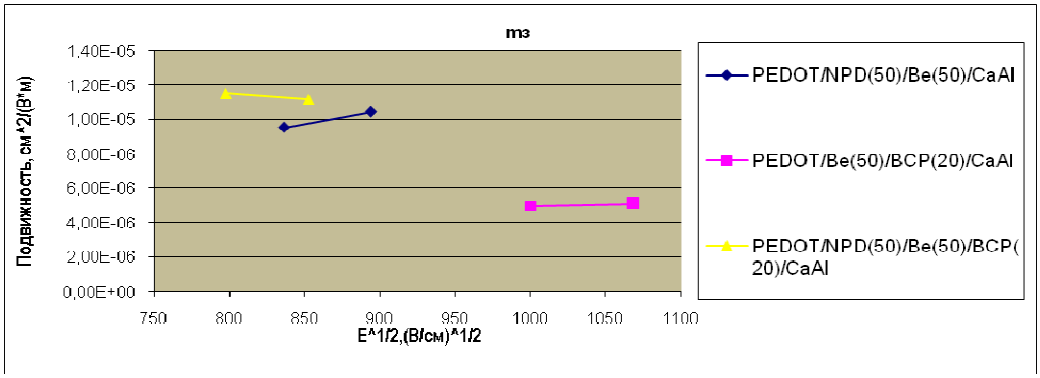


Рисунок 18- Графики зависимости подвижности носителей заряда от корня квадратного приложенного к образцам электрического поля

Из результатов измерений можно отметить относительно низкую подвижность носителей заряда в образце с нанесенным электрон-транспортным слоем, без нанесенного дырочно-транспортного слоя

PEDOT/Be(TB-TAZ)/BCP/CaAl. Это говорит в пользу дырочной проводимости бериллиевого комплекса, поскольку BCP помимо электрон-транспортной выполняет еще и дырочно-блокирующую функцию, и снижение подвижности говорит об увеличении роли электронов в транспорте заряда через образец. Таким образом, слой BCP выполняет ограничительную функцию, заставляя электроны и дырки рекомбинировать в люминесцентном слое, о чем свидетельствует узкий спектр люминесценции [14,15] и относительно хорошие электрофизические характеристики образцов с нанесенным BCP (таблица 3)

Также BCP выполняет роль буферного слоя, препятствуя проникновению материала катода в люминесцентный слой.

Таблица 3 - Сравнение электрофизических характеристик измерительных ячеек

Ячейка	PEDOT/NPD/Be(TB-TAZ)/BCP/CaAl	PEDOT/Be(TB-TAZ)/BCP/CaAl	PEDOT/NPD/Be(TB-TAZ)/ CaAl
U пор., В	7,3	8,1	7,4
Яркость, кд/м2	278,72	212,30	194,31
Эффективность, кд/А	0,41	0,14	0,07

Образец с отсутсвующим электрон-транспортным слоем (PEDOT/NPD/Be(TB-TAZ)/CaAl) хоть и обладает относительно высокой подвижностью заряда, хуже по показателям яркости и эффективности, что говорит о том, что большая часть дырок проходит через образец без излучательной рекомбинации, что так же может свидетельствовать о плохом качестве интерфейса Be(TB-TAZ)/CaAl, содержащем большое количество ловушек, захватывающих электроны. Наличие ловушек может быть обусловлено проникновением материала катода в излучающий слой в результате несовершенства технологии напыления, или из-за низкого показателя чистоты материалов и технологического процесса в целом.

2.4 Измерение подвижности носителей заряда полифлуорена методом переходной электролюминесценции и Photo-CELIV

В рамках данной работы было опробовано измерение подвижности носителей заряда методом Photo-CELIV. В качестве эмиссионного слоя исследуемого ОСИД был выбран полифлуорен-полимер. Сополимеры полифлуорена представляют интерес, поскольку обладают высокой дырочной проводимостью и также используются при создании высокоэффективных ОСИД, излучающих в синем диапазоне спектра.

Для проведения исследования был создан ОСИД со структурой ITO/PEDOT/PFO/Ca/Al. В таблице 4 представлены числовые значения HOMO и LUMO для материалов структуры ОСИД.

Таблица 4- Числовые значения HOMO и LUMO для материалов структуры ОСИД

Вещество	HOMO, эВ	LUMO, эВ
ITO	-	-4.8
PEDOT	-5.2	-2.4
PFO	-5,6	-2,2
Ca	-	-2,9
Al	-	-4.3

Для исследования был изготовлен с излучающим слоем PFO, толщиной 50 нм и дырочно-транспортным слоем из PEDOT, толщиной в 30 нм (рисунок 19).

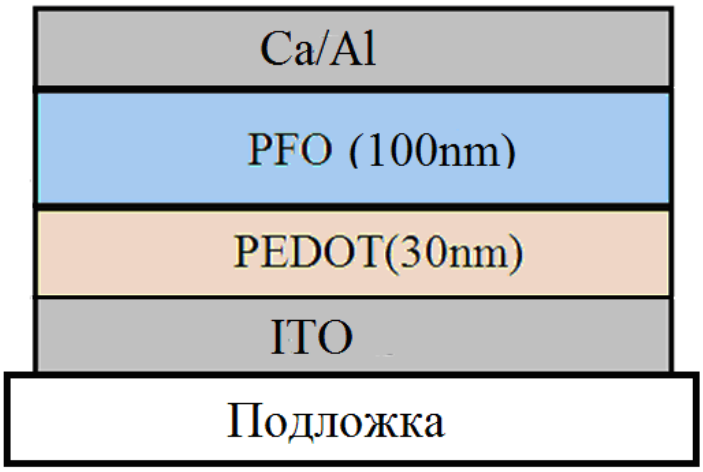


Рисунок 19 – Структура с излучающим слоем PFO

Спектр электролюминесценции представляет собой полосу излучения от 410 нм до 580 нм с максимумом при 430 и 470 нм. Как видим из ВЯХ, свечение начинается при напряжении 4,8 В (рисунок 20).

ВАХ образца имеет вид диодной ВАХ, в прямом направлении при напряжении, большем, чем 5 В, наблюдается резкий рост тока. Были выбраны те пиксели, у которых ток при обратном напряжении был минимален.

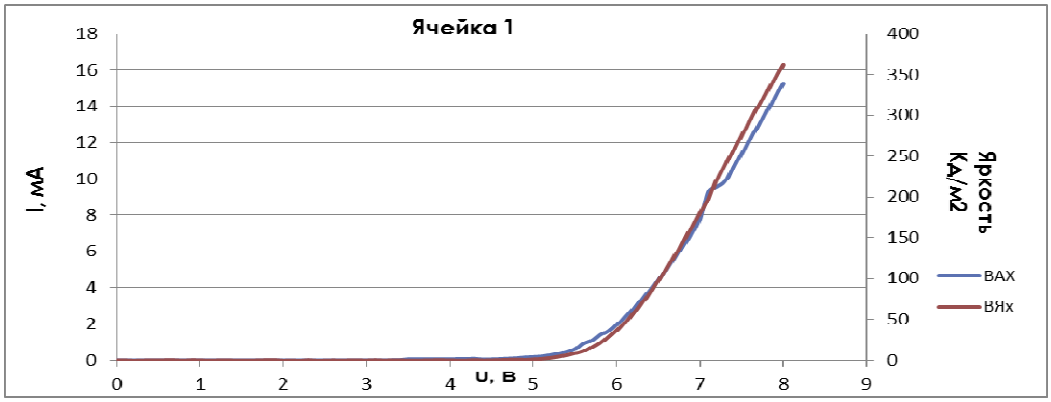


Рисунок 20- Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики измеряемых образцов.

Измерение подвижности производилось методом Photo-CELIV. При облучении образца лазерным импульсом с длиной волны 355 нм и длительностью 9 нс прикладывалось линейно-возрастающий

электрический импульс от -4 до 10 В/с, длительностью 5 мкс. Затем из кривой переходного тока определялись Δj, j(0) и tmax для расчета подвижности по формуле (23).

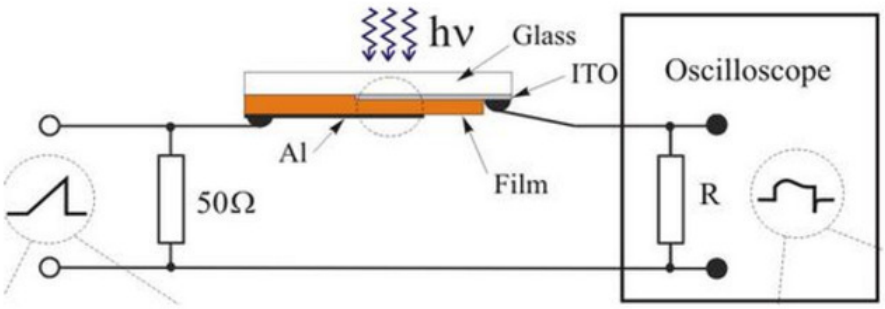


Рисунок 21- Схема установки для измерения подвижности носителей заряда методом Photo-CELIV

В таблице 5 представлены результаты измерений подвижности носителей заряда, вычисленные по формуле 23, где прослеживается прямопропорциональная зависимость зависимости подвижности носителей заряда от величины приложенного к образцу обратного смещения Uoffset.

Таблица 5- Подвижность носителей заряда в PFO

Uoffset, В	Подвижность, $см^2/(с*В)$
0	$\mu=9{,}40*10^{-7}$
-2	$\mu=2{,}30*10^{-6}$
-4	$\mu=5{,}60*10^{-6}$

Измерение подвижности носителей заряда методами CELIV и Photo-CELIV затруднительно и опыты имеют крайне низкую

воспроизводимость вследствие того, что для измерения подвижности данными методами требуются образцы с одним омическим контактом, изготовление которых требует высокой чистоты материалов и строгого соблюдения технологии изготовления.

Таким образом было выявлено, что метод переходной электролюминесценции в данных условиях является наиболее простым и достоверным методом для измерения подвижности носителей заряда как полимерных, так и низкомолекулярных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы:

- Проведен литературный обзор по современному состоянию органических светоизлучающих диодов
- Изготовлены образцы для измерения подвижности носителей заряда методом переходной электролюминесценции.
- Исследуемый материал обладает хорошими спектральным характеристикам для использования в синих ОСИД, с максимумом в 430 нм.
- Проведено измерение подвижности носителей заряда в изготовленных образцах.
- Проведено измерение подвижности носителей заряда в ОСИД со структурой ITO/PEDOT/PFO/Ca/Al методом Photo-CELIV.

Полученные результаты измерений позволяют выразить предположение о дырочной проводимости исследуемого бериллиевого комплекса. Показано, что метод переходной электролюминесценции в существующих условиях является наиболее простым и достоверным методом для измерения подвижности носителей заряда как полимерных, так и низкомолекулярных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shikawa H. et al. Solitons& Polarons in Conducting Polymers // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1977. -P. -V. 10. –P. 578-590.
2. Jou J. H. et al. High-efficiency host free deep-blue organic light-emitting diode with double carrier regulating layers //Organic Electronics. – 2012. – V. 13. – №. 12. – P. 2893-2897.
3. Ванников А. В. Органические полимерные светоизлучающие устройства //Российский химический журнал. – 2001. – Т. 45. – №. 5-6. – С. 41-50.
4. Бочкарев М. Н., Витухновский А. Г., Каткова М. А. Органические светоизлучающие диоды (OLED) //Н. Новгород.: Деком. – 2011. -364 с.
5. Ванников А.В. Полимеры с электронной проводимостью и устройства на их основе // Высокомолекулярные соединения. Серия А.-2009. -№ 51.-С. 547 – 571.
6. Bassler H., Charge transport in disordered organic photoconductors// Phys. Status Solidi B. -1993. -№175.- P. 15-56.
7. Schott M. Introguction to the physics of organic electroluminescence // C.R. Acad. Sci. Paris 1 – 2000.-№4.-P. 381-402.
8. Тамеев А.Р. Электронно – дырочная проводимость в твердофазных слоях полимеров и полимерных нанокомпозитов: дис.-М. -2012. –42с.
9. Алешин А.Н. Твердотельные источники света на основе полимерных и нанокомпозитных светодиодных структур// Нанотехника.-2009,-№ 1 .-С. 26 – 35.
10. Шуберт Ф. Светодиоды /Пер. с англ. Под ред. Юновича А.Э.// М.: ФИЗМАТЛИТ,-2008. – 496 с.
11. Ванников А. В., Гришина А. Д., Новиков С. В. Электронный транспорт и электролюминесценция в полимерных слоях //Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – №. 2. – С. 107-129.
12. Левшин Л.В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч.1/ Левшин Л.В., Салецкий А.М.-М.: Изд-во МГУ.-1994. -320 с.

13. Ламперт. А. Инжекционные токи в твердых телах/ Ламперт. А. Марк П.-М.: Мир. -1973. -434 с.
14. Huang J., Su J. H., Tian H. The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – №. 22. – P. 10977-10989.
15. Jou J. H. et al. High-efficiency host free deep-blue organic light-emitting diode with double carrier regulating layers //Organic Electronics. – 2012. – V. 13. – №. 12. – P. 2893-2897.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Министерство образования и науки Российской Федерации

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИТГУ)

Радиофизический факультет (РФФ)

Кафедра квантовой электроники и фотоники (КЭиФ)

УДК 621.38

УТВЕРЖДАЮ

Зав. каф. КЭиФ

д-р физ.-мат. наук, профессор

_____ А. В. Войцеховский

«01» 06 2017 г.

ОТЧЕТ
О ПАТЕНТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Органические светоизлучающие диоды

Томск 2017

Содержание

Задание на проведение патентных исследований..... 55

Регламент поиска..... 56

Материалы, отобранные для последующего анализа..... 58

Выводы патентного исследования 60

Задание на проведение патентных исследований

Наименование работы (темы): Измерение подвижности носителей заряда в органических светоизлучающих диодах

Сроки его выполнения с 5 сентября по 25 декабря 2015 г.

Задачи патентных исследований: Исследование технического уровня объекта техники. Анализ научно-технической деятельности ведущих фирм. Исследование новизны разрабатываемого объекта техники и его составных частей.

Ответственный исполнитель
магистрант группы 710_____М.Д. Медведев

Руководитель проекта
доцент каф. КЭиФ РФФ ТГУ, канд.физ.-мат. наук_____ Е.Н. Тельминов

Регламент поиска

Наименование работы (темы): Измерение подвижности носителей заряда в органических светоизлучающих диодах

Утверждения задания: 5 сентября 2015 г.

Цель поиска информации: анализ патентной ситуации в отношении объектов техники по данной тематике в России и других странах, исследование технического уровня объектов научной деятельности, выявление патентовладельцев.

Обоснование регламента поиска: патентный поиск проводится в отношении России и мира с глубиной поиска 20 лет.

Начало поиска 5 сентября 2015 года.

Окончание поиска 25 декабря 2015 года.

Предмет поиска (объект исследования, его составные части, товар)	Страны поиска	Источники информации, по которым будет проводиться поиск		Ретроспективность	Наименование информационной базы
		Наименование	Классификационные рубрики: МПК		
Полимерные органические светоизлучающие диоды.	РФ США Европа	Рефераты изобретений и их полное описание	C07D 495/04 H01L 51/52 H01L 51/00 C08J7/12	2009-2017г.	Федеральный институт промышленной собственности www.fips.ru United States Patent and Trademark Office www.uspto.gov Федеральный институт промышленной собственности www.fips.ru European Patent Office www.epo.org

Материалы, отобранные для последующего анализа

Таблица 1 - Патентная документация

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, конвенционный приоритет, дата публикации	Название изобретения (полной модели, образца)	Сведения о действии охранного документа
Полимерные и низкомолекулярные ОСИД;	РФ, изобретение №2013105, МПК C07D 495/04	Патентообладатель(и): МЕРК ПАТЕНТ ГМБХ (DE) Заявка: 2013105199/04, 14.06.2011 Дата начала отсчета срока действия патента: 08.02.2013 Опубликовано: 12.01.2012	Полимерный светоизлучающий диод	Не действует (последнее изменение статуса: 19.08.2015)
	РФ, изобретение №2507639, МПК H01L 51/52	Патентообладатель(и): КОНИНКЛЕЙКЕ ФИЛИПС ЭЛЕКТРОНИКС Н.В. (NL) Заявка: 2011120456/28, 19.10.2009 Дата начала отсчета срока действия патента: 19.10.2009 Опубликовано: 20.02.2014	Устройство прозрачного органического светодиода	Может прекратить свое действие (последнее изменение статуса: 27.02.2017)
	США, изобретение № 20170133597.	Патентообладатель: The Regents of the University of	Semiconductor	Действует

	МПК H01L 51/00	California (US). Заявка: 62253975, 11.11.15 Дата начала отсчета срока действия патента: 11.11.16 Опубликовано: 11.05.17	polymers	(последнее изменение статуса: 11.05.17)
	США, изобретение № 2017145177. МПК C08J7/12	Патентообладатель: OSRAM OLED GMBH [DE]; CIC NANOGUNE CONSOLIDER [ES] Заявка: 20140724 , 25.05.2015 Дата начала отсчета срока действия патента: 11.11.15 Опубликовано: 25.05.17	Method for Producing a Barrier Layer and Carrier Body Comprising Such a Barrier Layer	Действует (последнее изменение статуса: 11.05.17)

Выводы патентного исследования

Целью патентного исследования является определение технического уровня разрабатываемой в России и за рубежом новых типов органических светоизлучающих диодов и органических солнечных батарей, обоснование целесообразности правовой охраны объектов интеллектуальной собственности в стране и за рубежом; прогнозирование дальнейшего развития разрабатываемых приборов на основе органических материалов.

Патентный поиск с целью проверки разрабатываемого средства на патентную чистоту был проведен по странам: РФ, США, Япония, Корея, Германия. В процессе патентного поиска были использованы следующие источники:

а) Российская БД:

1. Федеральный институт промышленной собственности (ФИПС), http://fips.ru/;

б) Зарубежные БД:

1. United states patent and Trademark Office, http://www.uspto.gov/web/menu/search/

2. Европейская патентная организация http://www.espacenet.com

В данных патентах представлены различные конструкции органических органических светоизлучающих диодов с использованием уникальных, разрабатываемых патентообладателями, материалов, технологиях обработки и нанесения на поверхность подложки.

Проведенный патентный поиск за последние 5 лет показал увеличение спроса и интереса к улучшению свойств устройств на основе органических материалов.

Патентные исследования на оптоэлектронные элементы на основе органических полупроводников выполнены в соответствии с заданием, регламент поиска выполнен в полном объеме. Результаты патентных исследований могут быть использованы в документации, связанной с обеспечением охраны объекта промышленной собственности в стране и за рубежом.

Проведённые патентные исследования подтверждают научную значимость и прикладную перспективность проведенных теоретических и практических исследований.

(/index.php) (/index.php/ru/) (/index.php/en/)

Поиск заимствований в научных текстах$^{\beta}$

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран... **Выбрать файл...**

Укажите год публикации: **2017**

Выберите коллекции

- **Все**
- **Рефераты** **Википедия** **Российские журналы**
- **Авторефераты** **Российские конференции** **Энциклопедии**
- **Иностранные конференции** **Иностранные журналы** **Англоязычная википедия**
- **PubMed**

Анализировать

Проверить по расширенному списку коллекций системы Руконтекст (http://text.rucont.ru/like)

Обработан файл:
ДИССЕРТАЦИЯ МЕДВЕДЕВ.doc.

Год публикации: 2017.

Оценка оригинальности документа - 94.72%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 5.28%

Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 20 с.

Документы из базы

Источники заимствования	В списке литературы	Источники Заимствования
1. Механизмы переноса заряда в тонких полимерных пленках (http://cyberleninka.ru/article/n/mehanizmy-perenosa-zaryada-v-tonkih-polimernyh-plenkah) Авторы: Лачинов Алексей Николаевич, Салихов Ренат Баязитович, Бунаков Андрей Анатольевич. Год публикации: 2005. Тип публикации: статья научного журнала. http://cyberleninka.ru/article/n/mehanizmy-perenosa-zaryada-v-tonkih-polimernyh-plenkah (http://cyberleninka.ru/article/n/mehanizmy-perenosa-zaryada-v-tonkih-polimernyh-plenkah) Показать заимствования (9)	–	2.46%

2. Электронно-дырочная проводимость в твердофазных слоях полимеров и полимерных нанокомпозитов (http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005045002?get=pdf)

Авторы: Тамеев, Алексей Раисович.
Год публикации: 2012. Тип публикации: автореферат диссертации.
http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005045002?get=pdf (http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005045002?get=pdf)
Показать заимствования (3)

1.52%

3. Исследование особенностей переноса заряда в многослойных МДМ и МДП структурах на основе полидифениленфталида (http://dlib.rsl.ru/loader/view/01003277605?get=pdf)

Авторы: Бунаков, Андрей Анатольевич.
Год публикации: 2006. Тип публикации: автореферат диссертации.
http://dlib.rsl.ru/loader/view/01003277605?get=pdf (http://dlib.rsl.ru/loader/view/01003277605?get=pdf)
Показать заимствования (5)

1.25%

4. Органические светодиоды как средство создания дисплеев нового поколения (http://cyberleninka.ru/article/n/organicheskie-svetodiody-kak-sredstvo-sozdaniya-displeev-novogo-pokoleniya)

Авторы: Подлесный А. О., Полякова О. С..
Год публикации: 2013. Тип публикации: статья научного журнала.
http://cyberleninka.ru/article/n/organicheskie-svetodiody-kak-sredstvo-sozdaniya-displeev-novogo-pokoleniya (http://cyberleninka.ru/article/n/organicheskie-svetodiody-kak-sredstvo-sozdaniya-displeev-novogo-pokoleniya)
Показать заимствования (5)

1.02%

Дополнительно

Общеизвестные фрагменты

Значимые оригинальные фрагменты

Библиографические ссылки

Искать в Интернете

© 2015 2017 Институт системного анализа Российской академии наук (http://www.isa.ru/index.php?lang=ru)